

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 août 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/078827 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **H01M 4/02**,
10/40, 10/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000289

(22) Date de dépôt international : 9 février 2005 (09.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401285 10 février 2004 (10.02.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 ERGUE-GABERIC
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **DE-
SCHAMPS, Marc** [FR/FR]; 14, allée Louis Feunten,
F-29000 QUIMPER (FR).

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR DEVELOPING AN ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) Titre : PROCEDE D'ELABORATION D'UN DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE.

(57) Abstract: The invention relates to the development of an electrochemical device including a lithium salt/polyether electrolyte film between two films forming the cathode and the anode, respectively. The method of the invention involves assembling a multi-layer structure consisting of the current-collecting carrier, the cathode-forming film, the electrolyte-forming polyether film and the anode-forming film. The cathode and/or anode films are made of a composite material containing the lithium salt. The polyether film is lithium salt-free. The assembled device is allowed to rest for long enough to enable the lithium salt in the cathode and/or the anode to be dispersed throughout the polymer film.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'élaboration d'un dispositif électrochimique comprenant un film d'électrolyte polyéther /sel de lithium entre deux films constituant respectivement la cathode et l'anode. Il consiste à assembler une structure multi-couche support collecteur de courant / film destiné à former la cathode / film de polyéther destiné à former l'électrolyte / film destiné à former l'anode. Le film de cathode et/ou le film d'anode sont constitués par un matériau composite contenant le sel de lithium. Le film de polyéther ne contient pas de sel de lithium. Le dispositif assemblé est laissé au repos pendant un temps suffisant pour permettre au sel de lithium contenu dans la cathode et/ou dans l'anode de diffuser dans le film de polymère.



WO 2005/078827 A2

Procédé d'élaboration d'un dispositif électrochimique.

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'un système électrochimique à électrolyte solide polymère ou à électrolyte gélifié.

Les systèmes électrochimiques de stockage d'énergie, par exemple les batteries ou les supercapacités, qui fonctionnent avec des tensions élémentaires élevées exigent des électrolytes qui ont un domaine de stabilité étendu. De tels électrolytes sont obtenus par dissolution d'un ou plusieurs composés ioniques dans un solvant liquide polaire, un polymère solvatant, ou leurs mélanges. Les systèmes électrochimiques dans lesquels l'électrolyte contient un sel de lithium et un solvant polymère du type polyéther sont particulièrement intéressants. De tels systèmes, qui fonctionnent par circulation d'ions lithium à travers un électrolyte entre une anode et une cathode, peuvent être constitués par deux électrodes sous forme de films entre lesquels l'électrolyte également sous forme de film est confiné, l'ensemble multi-couche ainsi formé étant enroulé. Toutefois, l'élaboration d'un tel dispositif pose des problèmes. D'une part, les sels de lithium sont généralement hygroscopiques, et la préparation du matériau polyéther/sel de lithium doit être effectuée en atmosphère anhydre. D'autre part, un polyéther est un polymère faiblement cristallin qui, en mélange avec un sel de lithium, forme un complexe constituant un matériau collant. De ce fait, l'élaboration d'un film de matériau polyéther/sel de lithium par extrusion est difficile. Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé d'utiliser des films supports, afin d'éviter que le film polyéther/sel de lithium ne se colle sur lui-même. Cependant, lorsque l'on veut retirer le film support, la forte adhérence entre le film support et le film d'électrolyte provoque des déchirements qui rendent l'électrolyte inutilisable.

Les inventeurs ont constaté que, de manière surprenante, un film de polyéther qui ne contient pas de sel peut être préparé par les méthodes classiques et protégé par un

film support avant son utilisation finale, ledit film support pouvant être détaché du film de polyéther sans le dégrader, du fait de la faible adhérence entre le polyéther et le film support.

5 La présente invention a pour but de fournir un procédé simple pour l'élaboration de systèmes électrochimiques comprenant un électrolyte polyéther/sel de lithium.

Le procédé selon l'invention pour l'élaboration d'un dispositif électrochimique constitué par un film d'électro-
10 lyte polyéther/sel de lithium entre deux films constituant respectivement l'électrode positive et l'électrode négative, consiste à assembler une structure multi-couche comprenant un support collecteur de courant, un film destiné à former l'électrode positive, un film de polyéther (désigné ci-après
15 par film de polyéther initial) et un film destiné à former l'électrode négative. Il est caractérisé en ce que :

- le film destiné à former l'électrode positive et/ou le film destiné à former l'électrode négative sont constitués par un matériau composite contenant le sel de
20 lithium ;
- le film de polyéther initial ne contient pas de sel de lithium ;
- le dispositif assemblé est laissé au repos pendant un temps suffisant pour permettre au sel de lithium contenu
25 dans le matériau de l'électrode positive et/ou dans le matériau de l'électrode négative de diffuser dans le film de polyéther initial.

Dans ce type de dispositif électrochimique, les films constituant respectivement l'électrode négative, l'électrode
30 positive et l'électrolyte ont des épaisseurs comprises entre 10 μm et 150 μm . Compte tenu de la faible épaisseur de ces films, la diffusion des ions lithium dans le film de polyéther est suffisante pour éviter le gradient de concentration en sel dans ledit film. L'étape de diffusion
35 peut être effectuée à température ambiante. La diffusion peut être accélérée en augmentant la température.

Comme exemples de polyéthers utilisables dans le cadre de la présente invention pour le film destiné à former l'électrolyte, on peut citer notamment les copolymères qui sont obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'au moins un
5 oxirane substitué, et qui comprennent au moins 70% d'unités récurrentes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ dérivées de l'oxyde d'éthylène.

Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent être des unités $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (dérivées d'un oxirane $\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}$) dans lesquelles R est un radical alkyle,
10 choisi de préférence parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent en outre être des unités $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHR}'-$ (dérivées d'un
15 oxirane $\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}$), dans lesquelles R' est un groupement capable de polymériser par voie radicalaire. Un tel groupement peut être choisi parmi ceux qui comportent une double liaison, par exemple un groupe vinyle, allyle, vinylbenzyle ou acryloyle. Comme exemples de tels
20 groupements, on peut citer les groupements qui répondent à la formule $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_q-(\text{O}-\text{CH}_2)_p$ avec $1 \leq q \leq 6$ et $p=0$ ou 1, ou à la formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2)_p$, avec $0 \leq x+y \leq 5$ et $p=0$ ou 1.

Un polyéther utile pour la présente invention peut
25 comporter des unités récurrentes dérivées de divers oxiranes substitués.

De préférence, le polyéther utilisé selon la présente invention comporte des unités récurrentes dérivées d'au moins un oxirane substitué dans lequel le substituant
30 comprend une fonction polymérisable. A titre d'exemple, on peut citer l'allylglycidyléther.

Le sel de lithium peut être choisi notamment parmi LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , et $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

35 Le matériau composite du film destiné à former l'électrode positive comprend une matière active, un liant,

le sel de lithium, et éventuellement un matériau conférant une conductivité électronique.

La matière active d'électrode positive peut être choisie notamment parmi $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$), LiFePO_4 , les phosphates et les sulfates de fer hydratés ou non, les phosphates et les sulfates de vanadyle hydratés ou non [par exemple VOSO_4 et $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 3$, $0 < x < 2$)], LiMn_2O_4 , les composés dérivés de LiMn_2O_4 obtenus par substitution partielle de Mn de préférence par Al, Ni et/ou Co, LiMnO_2 , les composés dérivés de LiMnO_2 obtenus par substitution partielle de Mn de préférence par Al, Ni et/ou Co, LiCoO_2 , les composés dérivés de LiCoO_2 obtenus par substitution partielle de Li de préférence par Al, Ti, Mg, Ni et/ou Mn [par exemple $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, ($x < 0,5$, $y < 1$)], LiNiO_2 , et les composés dérivés de LiNiO_2 par substitution partielle de Ni de préférence par Al, Ti, Mg et/ou Mn.

Le liant de l'électrode positive est un liant organique électrochimiquement stable jusqu'à un potentiel de 4 V vs Li. Ledit liant peut être constitué soit par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique, soit par un polymère solvatant.

Le composé polaire aprotique peut être choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

Le polymère non solvatant peut être choisi parmi :

- les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène,
- les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène,
- 30 - les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène,
- les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone,
- les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile
- 35 - les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile.

Le polymère non solvatant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion[®], et les sels de polystyrène sulfonate.

Lorsque le liant est un polymère solvatant, il confère au matériau des propriétés de conduction ionique et une meilleure tenue mécanique. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. Les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'un comonomère réticulable sont particulièrement préférés comme liant du matériau composite de l'électrode positive conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques.

Le composé conférant des propriétés de conduction électronique est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé. De nombreux noirs de carbone du commerce répondent à cette condition. On peut citer en particulier le composé Ensagri Super S[®] commercialisé par la société Chemetals.

Le film destiné à former l'électrode négative du dispositif électrochimique élaboré selon le procédé de la présente invention peut être constitué par un film de lithium. Il peut en outre être constitué par un matériau composite contenant une matière active d'électrode négative, le sel de lithium, un liant, et éventuellement un composé conférant une conductivité électronique. La matière active est choisie notamment parmi :

- les composés carbonés (graphites naturels ou synthétiques, carbones désordonnés, etc.),

- les alliages avec le lithium de type Li_xM ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}...$) (obtenus à partir de SnO , de SnO_2 , de composés de Sn , $\text{Sn-Fe}(-\text{C})$, de composés du Si , de composés de Sb), ou
- les composés $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ($0 < x < 13$), les borates de fer, les pnictures (par exemple $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_y\text{N}$, $\text{Li}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{N}$, Li_xMnP_4 , Li_xFeP_2 , $\text{Li}_x\text{FeSb}_2, ...$), les oxydes simples à décomposition réversible (par exemple CoO , Co_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3, ...$), et les oxydes à insertion tels que les titanates (par exemple TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), MoO_3 ou WO_3 .

10 Le liant d'une électrode composite négative peut être choisi parmi les liants définis ci-dessus pour l'électrode positive. De même, le composé conférant une conductivité électronique à l'électrode négative peut être choisi parmi les composés définis pour l'électrode positive.

15 Le matériau destiné à former l'une et/ou l'autre des électrodes peut contenir en outre un solvant organique liquide non volatil. Dans ce cas particulier, ledit solvant liquide migre dans le film de polyéther lors de l'étape de repos du procédé d'élaboration. Le film d'électrolyte
20 finalement contenu dans le dispositif électrochimique est alors un film gélifié. Dans ce cas particulier, le polyéther est de préférence un copolymère comportant des unités réticulables, qui après réticulation, conserve une tenue mécanique suffisante en présence du solvant liquide. Ledit
25 solvant liquide peut être choisi notamment parmi :

- les composés polaires aprotiques tels que les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles,
- 30 - les phtalates tels que le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibutyle, et le phtalate de diméthyle,
- un polyéthylène glycol ou poly(éthylène glycol) diméthyl éther de faible masse.

Lorsque le polyéther du film destiné à former l'élec-
35 trolyte est un copolymère comprenant des unités réticulables, la (les) électrode(s) qui est(sont) constituée(s) par un matériau composite peu(ven)t contenir en outre un agent

réticulant pour ledit polyéther. Dans ce cas, lors de l'étape de repos du procédé d'élaboration, ledit agent réticulant migre dans le film de polyéther dont il provoque la réticulation, ce qui améliore la tenue mécanique.

5 La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Elaboration d'une batterie à électrolyte polymère solide

On a préparé séparément un film destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode positive d'une batterie au lithium, dont l'anode est constituée par une feuille de lithium.

Le film destiné à former l'électrolyte est un film qui a une épaisseur de 20 μm , et qui est constitué par un copolymère d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et d'allylglycidyléther (AGE), avec un rapport en nombre des unités récurrentes respectives de 94/4/2. Le film destiné à former l'électrode positive est constitué par un matériau composite comprenant LiV_3O_8 comme matière active, du carbone comme agent conférant une conductivité électronique, un mélange poly(fluorure de vinylidène) / hexafluoropropylène (PVDF/HFP) (85/15 en poids) comme liant, LiTFSI comme sel de lithium, et Irganox® commercialisé par la société CIBA Geigy comme antioxydant.

Plusieurs essais ont été effectués, avec des quantités différentes pour les divers constituants. Les six premières colonnes du tableau ci-dessous donnent les pourcentages en poids des constituants de l'électrode positive. "O/Li cathode" représente le rapport atomique O/Li dans l'électrode positive, EpC^+ représente l'épaisseur du film constituant l'électrode positive, O/Li total représente le rapport atomique O/Li dans la batterie (électrode positive + électrolyte après diffusion).

POE	LiV ₃ O ₈	C	Irganox	PVDF/HFP	LiTFSI	O/Li cathode	Ep C+ (µm)	O/Li total
20,8	54	14	0,20	3,00	8	17	110	25,8
20,58	53,43	13,85	0,20	2,97	8,98	14,95	80	25,8
20,22	52,49	13,61	0,19	2,92	10,57	12,5	55	25,8
18,50	48,03	12,45	0,18	2,67	18,18	6,6	80	12

Pour chacun des essais, le film de cathode, le film de POE et le film de lithium ont été assemblés en superposant lesdits films dans l'ordre indiqués sur un collecteur de courant, puis en appliquant une pression de 3 bar à une température de 45°C.

Chacune des batteries ainsi constituées a été testée en cyclage sous une tension comprise entre 2 et 3,3 V, avec un courant de décharge de 0,7 mA/cm² et un courant de charge de 0,35 mA/cm².

Les résultats obtenus en matière d'énergie, de puissance et de cyclage sont similaires à ceux qui sont obtenus par des batteries ayant la même constitution, obtenues à partir d'un film de POE dans lequel le sel de lithium a été introduit avant l'assemblage.

Exemple 2

Elaboration d'une batterie à électrolyte gélifié

On a préparé séparément un film destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode positive d'une batterie au lithium, dont l'anode est une feuille de lithium.

Le film destiné à former l'électrolyte est un film qui a une épaisseur de 20 µm et qui a été obtenu par extrusion d'un mélange constitué par 99% en poids d'un copolymère d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et d'AGE analogue à celui utilisé dans l'exemple 1 et 1% en poids d'agent réticulant Irgacure® commercialisé par la société Ciba Geigy.

Le film destiné à former l'électrode positive (CG) a une épaisseur de 80 µm et il est constitué par un matériau ayant la composition suivante :

- LiV₃O₈ : 45 % en poids
- Carbone : 12% en poids
- PVDF/HFP : 15% en poids

- Solution 1M de LiTFSI dans un mélange EC/PC (1/1) : 28% en poids.

Les trois films ont été appliqués sur un collecteur de courant pour obtenir une batterie ayant la configuration
5 suivante : Li/POE/CG/collecteur de courant.

Après un temps de repos de 1 h, la batterie fonctionne à température ambiante, ce qui signifie que la solution de TFSI contenue dans le film initial de l'électrode positive a imprégné le film POE qui est devenu un électrolyte gélifié.

10 La résistivité à température ambiante de l'électrolyte de cette batterie, déterminée par mesure d'impédance, est de l'ordre de $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ce résultat confirme que l'électrolyte liquide a diffusé dans la membrane polymère et l'a gélifiée.

Revendications

1. Procédé pour l'élaboration d'un dispositif électrochimique constitué par un film d'électrolyte polyéther/sel de lithium entre deux films constituant
5 respectivement l'électrode positive et l'électrode négative, consistant à assembler une structure multi-couche comprenant un support collecteur de courant, un film destiné à former l'électrode positive, un film de polyéther destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode
10 négative, caractérisé en ce que :

- le film destiné à former l'électrode positive et/ou le film destiné à former l'électrode négative sont constitués par un matériau composite contenant le sel de lithium ;
- 15 - le film de polyéther destiné à former l'électrolyte ne contient pas de sel de lithium ;
- le dispositif assemblé est laissé au repos pendant un temps suffisant pour permettre au sel de lithium contenu dans le matériau de l'électrode positive et/ou dans le
20 matériau de l'électrode négative de diffuser dans le film de polymère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les films constituant respectivement l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte ont des
25 épaisseurs comprises entre 10 μm et 150 μm .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther est choisi parmi les copolymères qui sont obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'au moins un oxirane substitué, et qui comprennent au moins 70% d'unités
30 récurrentes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ dérivées de l'oxyde d'éthylène.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyéther comprend des unités $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (dérivées d'un oxirane $\text{CH}_2 - \text{CHR} - \text{O}$) dans lesquelles R est un radical alkyle.

35 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyéther comprend des unités $-O-CH_2CHR'-$ (dérivées d'un oxirane $CH_2-CHR'-O$), dans lesquelles R' est un groupement capable de polymériser par voie radicalaire.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit groupement capable de polymériser par voie radicalaire est choisi parmi ceux qui comportent un groupe vinyle, allyle, vinylbenzyle ou acryloyle.

8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en
10 ce que le polyéther comporte des unités récurrentes dérivées de divers oxiranes substitués.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau composite du film destiné à former l'électrode positive comprend une matière active, un liant,
15 un matériau conférant une conductivité électronique, et le sel de lithium.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la matière active d'électrode positive est choisie parmi $Li_{1+x}V_3O_8$, $0 < x < 4$, $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$), $LiFePO_4$,
20 les phosphates et les sulfates de fer hydratés ou non, les phosphates et les sulfates de vanadyle hydratés ou non, $LiMn_2O_4$, les composés dérivés de $LiMn_2O_4$ obtenus par substitution partielle de Mn par Al, Ni et/ou Co, $LiMnO_2$, les composés dérivés de $LiMnO_2$ obtenus par substitution partiel-
25 le de Mn par Al, Ni et/ou Co, $LiCoO_2$, les composés dérivés de $LiCoO_2$ obtenus par substitution partielle de Li par Al, Ti, Mg, Ni et/ou Mn, $LiNiO_2$, et les composés dérivés de $LiNiO_2$ par substitution partielle de Ni par Al, Ti, Mg et/ou Mn.

30 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film constituant l'électrode négative est un film de lithium.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film destiné à former l'électrode négative est
35 constitué par un matériau composite qui comprend une matière active, un liant, un matériau conférant une conductivité électronique, et le sel de lithium.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la matière active est choisie parmi :

- les composés carbonés,
- les alliages avec le lithium de type Li_xM ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}$)
5 (obtenus à partir de SnO , de SnO_2 , de composés de Sn , Sn-Fe(-C) , de composés du Si , de composés de Sb), ou
- les composés $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ($0 < x < 13$), les borates de fer, les pnictures, les oxydes simples à décomposition réversible, et les oxydes à insertion tels que les
10 titanates, MoO_3 ou WO_3 .

14. Procédé selon l'une des revendications 1, 9 et 12, caractérisé en ce que le sel de lithium est choisi parmi LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiC_4BO_8 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , et $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

- 15 15. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 12, caractérisé en ce que le liant est constitué soit par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique, soit par un polymère solvatant.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé polaire aprotique est choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

25 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère non solvatant est choisi parmi :

- les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène,
- les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène,
- les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène,
30
- les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone,
- les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile
- les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile.
35

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère non solvatant porte des fonctions ioniques.

19. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le liant est un polymère solvatant, choisi parmi les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 12, caractérisé en ce que le composé conférant des propriétés de conduction électronique est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 12, caractérisé en ce que le matériau composite contient en outre un solvant organique liquide non volatil.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit solvant liquide est choisi parmi :

- les composés polaires aprotiques tels que les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles,
- les phtalates tels que le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibutyle, et le phtalate de diméthyle,
- un polyéthylène glycol ou poly(éthylène glycol) diméthyl éther de faible masse.

23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther du film destiné à former l'électrolyte est un copolymère comprenant des unités réticulables, et en ce que au moins l'une des électrodes est constituée par un

matériau composite qui contient en outre un agent réticulant pour ledit polyéther.